

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭52-78260

⑪Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和52年(1977)7月1日  
C 08 L 53/02 25(1) C 312 7016-48  
C 08 F 297/04 26(3) D 112 7442-45 発明の数 1  
審査請求 有

(全 20 頁)

⑭ブロックコポリマー組成物

⑮特 願 昭51-135124

⑯出 願 昭51(1976)11月10日

優先権主張 ⑰1975年11月10日⑱アメリカ国  
⑲第630607号  
⑳1975年11月10日㉑アメリカ国  
㉒第630608号

㉓発 明 者 ローレンス・マーチン・フオド

ア-

アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
ートルスビル・ラリアト・ドラ  
イブ1324

㉔出 願 人 ファイリッブス・ペトロリウム  
・コンパニー  
アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
ートルスビル(番地なし)

㉕代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

ブロックコポリマー組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 融状コポリマー組成物の重合モノビニル置換芳香族化合物のブロックの不均質度指数が2.5乃至4.5の範囲内にあり、かつ、ラジアルコポリマー組成物の上配指数が2.8乃至3.5の範囲内にあり、該ラジアルコポリマー組成物がブレンドによつて製造されることを特徴とする重合したモノビニル置換芳香族化合物ブロックを有する融状またはラジアル樹脂状のモノビニル置換芳香族化合物/共役ジエンのブロックコポリマー組成物。
- (2) コポリマーが融状で2.5乃至4.5の範囲内の不均質度指数をもつ、特許請求の範囲(1)によるコポリマー組成物。
- (3) 20 インターバンドより大きい各衝突強度をもつ、特許請求の範囲(2)による組成物。
- (4) 不均質度指数が2.4乃至4.5の範囲内にある、特許請求の範囲(2)または(3)による組成物。

(5) 上記ブロックコポリマーが開始剤とモノビニル置換芳香族化合物とを共役ジエン導入し先立ち少くとも二回の増分として導入することによつて製造される、特許請求の範囲(2)乃至(4)の何れかによる組成物。

(6) 共役ジエンを導入したのちに追加的なモノビニル置換芳香族化合物を導入することを含む、特許請求の範囲(5)による樹脂状組成物。

(7) 生成する重合モノビニル置換芳香族化合物-重合共役ジエンのブロックを二官能性カップリング剤で以てカップリングすることを含む、特許請求の範囲(5)による組成物。

(8) 次の段階あるいは増分がその前の増分あるいは段階に於て導入されたモノマーの重合が本質的にすべて重合したのちに実施される、特許請求の範囲(5)乃至(7)の何れかによる組成物。

(9) コポリマーの各々がモノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとから個々につくられる二つの融状ブロックコポリマーをブレンドすることによつて製造される、特許請求の範囲(2)乃至(4)の何れか

による組成物。

00 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤を重合帯の中に導入し；該モノビニル置換芳香族化合物が本質上すべて重合したのちに該モノビニル置換芳香族化合物と上記開始剤との少くとも一回の追加的増分を導入し；該追加的モノビニル置換芳香族化合物が本質上すべて重合したのちに共役ジエンを導入し；そして該共役ジエンが本質上すべて重合したのちに二官能性カップリング剤を導入する；ことによつてコポリマーの各々が製造される、特許請求の範囲(9)による樹脂状組成物。

01 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤を重合帯の中に導入し；該重合帯が本質上完了したのちに該モノビニル置換芳香族化合物と該開始剤の少くとも一回の追加的増分を導入し；モノビニル置換芳香族化合物の該第二回増分の重合帯が本質上完了したのちに共役ジエンを導入し；そして該共役ジエンの重合帯が本質上完了したのちに該モノビニル置換芳香族化合物のもう一回の増分を導入する；ことによつて二つのポリマーの各々が製造される、

均分子量に於ける差が10,000より小さいような分子量をもつ、特許請求の範囲(9)乃至(13)の何れかによる組成物。

02 モノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとの少くとも二つの樹脂状ラジアルコポリマーのブレンドから成り、該ブレンドが約2.8乃至3.5の範囲内の重合モノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均質度指数をもつ、特許請求の範囲(11)による組成物。

03 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤との多重回添加によつてコポリマーがつくられる、特許請求の範囲(14)による組成物。

04 開始剤とモノビニル置換芳香族化合物とを単一回部分として重合帯の中に導入することによつて上記コポリマーがつくられる、特許請求の範囲(15)による組成物。

05 上記ブレンドが交互層状形態を特徴とする形態を示す特許請求の範囲(16)乃至(17)の何れかによる組成物。

06 前記の少くとも二つの樹脂状ラジアルポリマ

特開昭52-78260 (2)

特許請求の範囲(9)による樹脂状組成物。

02 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤とを重合帯の中に導入し；該モノビニル置換芳香族化合物の重合帯が本質上完了したのちに共役ジエンを上記重合帯の中に導入し；そして該共役ジエンの重合帯が本質上完了したのちに上記モノビニル置換芳香族化合物のもう一回の増分を導入する；ことによつて上記コポリマーの各々が製造される、特許請求の範囲(9)による樹脂状組成物。

03 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤とを重合帯の中へ導入し；該モノビニル置換芳香族化合物の重合帯が本質上完了したのちに共役ジエンを導入し；そして該共役ジエンの重合帯が本質上完了したのちに二官能性カップリング剤を導入する；ことにより上記ポリマーの各々が製造され、生成ブレンドの重合モノビニル置換芳香族化合物ブロックが2.3乃至3.9の範囲内の不均質度指数をもつ、特許請求の範囲(9)による樹脂状組成物。

04 ブレンドを構成する成分の各々に於ける重合ジエンブロックが該成分のジエンブロックの重量平

均の各の重合モノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均質度指数が約2.8乃至3.5の範囲外にある、特許請求の範囲(12)乃至(13)による組成物。

05 モノビニル置換芳香族化合物及び開始剤、共役ジエン、並びに多官能性カップリング剤の順次的添加によつて各コポリマーがつくられる、前記特許請求の範囲各号の何れかによる組成物。

06 多官能性カップリング剤がポリエポキシイド、ポリイミン、ポリイソシアネート、ポリハライド、またはポリケトンである、特許請求の範囲(14)による組成物。

07 カップリング剤がエポキシ化大豆油である、特許請求の範囲(14)による組成物。

08 ブロックコポリマーをつくるために用いられる開始剤が有機リチウム化合物である、前記特許請求の範囲各号の何れかによる組成物。

09 モノビニル置換芳香族化合物がスチレンであり共役ジエンが1,3-ブタジエンである、前記特許請求の範囲各号の何れかによる組成物。

3 発明の詳細な説明

24

本発明はモノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとの高耐衝撃性樹脂状の凝状コポリマー及びラジアル (radial) コポリマーに関するものである。

ゴムをポリステレンと混練 (blend) することによつて耐衝撃性ポリステレンを製造することは周知である。このことは他の性質の実質的な犠牲に於てポリステレンの耐衝撃性の改善をもたらすものである。米国特許第3,281,383号に於て開示されている通りのゴム状または樹脂状何れかのラジアルブロックコポリマーを製造することは広く知られている。樹脂状であるより十分に多い含量のモノビニル置換芳香族化合物で以てつくられたラジアルブロックコポリマーは、モノビニル置換芳香族化合物が唯一回で添加されるときに見られる耐衝撃性低下に対抗するよう、モノビニル置換芳香族化合物及び開始剤を二回以上に分割して添加するならば、高耐衝撃強度を有することも知られている。これは米国特許第3,639,517号に於て開示されている。また、すべてではない

特開昭52-78260 (3)

がいくつかのラジアルブロックコポリマーは高耐衝撃性強度を示すことも知られており、例えば、米国特許第3,639,517号を参照されたい。

高耐衝撃強度をもつ凝状またはブロックコポリマーを得ることは望ましいことである。

本発明の一つの面によると、重合したモノビニル置換芳香族化合物のブロックの不均質度指数が約2.3乃至4.5、好ましくは2.4乃至4.5の範囲にあることを特徴とする、モノビニル置換芳香族化合物/共役ジエンの凝状ブロックコポリマー組成物が提供される。

本発明のさらにもう一つの面によると、モノビニル置換芳香族化合物/共役ジエンの二つの樹脂状ラジアルコポリマーの混練物が提供され、この混練物はモノビニル置換芳香族化合物ブロックに対する不均質度指数が少くとも約2.8好ましくは約2.8乃至5.5の範囲にある。

樹脂状という用語はゴム状性質をもたない通常は固体の物質を意味するために慣用的な意味に於て使用される。一般的には、このような物質は

62より大きい、一般的には65より大きいショアーD硬度 (ASTM D-1706-61) をもつ。本発明のこれらの最終的組成物と構成成分は重合したモノビニル置換芳香族成分50乃至95重量%を有している。

本発明の最終的の凝状ブロックコポリマー組成物は20インターボンド (2.2ジューン) より大きい、好ましくは25インターボンド (2.8ジューン) より大きい落衝撃強度を示している。

高衝撃強度は層状形態と関連していることが見出された。モノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均質度指数が2.3より小さい凝状ブロックコポリマーの試料、及びこの種の指数が約2.8より小さいラジアルブロックコポリマーの試料は、ポリステレン連続体中に埋設された重合ジエンの球を特徴とする形態をもつ傾向がある。衝撃を受けただけに、ポリステレン相はその荷重の大部分をとり、従つて低衝撃値が得られるが、一方、層状構造の場合には重合したステレンブロックと重合したジエンブロックの交互層が存在して補強的な炭

で作用する。ラジアルブロックコポリマーについて約4.5より大きくかつラジアルブロックコポリマーについて約3.5より大きい不均質度指数の場合には、その形態は逆転して、重合ジエンの連続体の中に重合モノビニル置換芳香族化合物の球または精円が見出されることとなる。この構造はチーズ状 (弱くふんわりとした) 生成物を与える。指摘した不均質度指数以上の性質の変化はまたブロック分子量の大きな変動に基づく非相容性によつて影響されるかもしれない。

本発明の組成物は、もちろん、酸化防止剤、紫外線安定剤、充填剤、顔料、などのような慣用添加物を含むことができる。

不均質度指数は重量平均分子量の数平均分子量に対する比であり式

$$HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\left( \frac{W_1 S_1 M_{s1} + W_2 S_2 M_{s2}}{W_1 S_1 + W_2 S_2} \right)}{\left( \frac{N_1 M_{s1} + N_2 M_{s2}}{N_1 + N_2} \right)}$$

によつて表わされ、式中、

Wは割合(1=主成分、2=少量部)の重量であり

Sはその割合のステレン含量であり

Nは割合中のステレンブロックモル数であり

M<sub>s</sub>は割合中のステレンブロックの分子量である。

上記の式に於て使用される重量平均分子量と数平均分子量は単一分散を仮定して計算されるが、それは生成される各ポリマーの分子量分布が極めて狭いので合理的な近似である。そこで、開始剤のモル数はモルあたりあるいは数平均分子量(これは本質的には重量平均分子量と同じである)あたりのポリマーのグラム数を与えるためにモノマーグラム数に分割される。

過酸化物中でコポリマーを実際に消化して重合ステレンブロックのみを残しゲル透過法クロマトグラフィーを用いて分析することに基づく過去の経験では、計算値が測定値と極めて一致することが示された。

計算の一例として、以下は第1B表の実験1に

対するH Iの計算である：

$$M_{s1} = 75 \times 10^3$$

$$M_{s2} = 17 \times 10^3$$

$$W_1 = 0.58$$

$$W_2 = 0.42$$

$$S_1 = \frac{75 \times 10^3}{87 \times 10^3} = 0.862$$

$$S_2 = \frac{17 \times 10^3}{29 \times 10^3} = 0.586$$

$$N_1 = \frac{0.862 \times 58}{75 \times 10^3} = 0.667 \times 10^{-3}$$

$$N_2 = \frac{0.586 \times 42}{17 \times 10^3} = 1.45 \times 10^{-3}$$

$$HI = \frac{\frac{.58 \times .862 \times 75 \times 10^3 + .42 \times .586 \times 17 \times 10^3}{.58 \times .862 + .42 \times .586}}{\frac{.667 \times 75 \times 10^3 + 1.45 \times 17 \times 10^3}{.667 + 1.45}}$$

$$= \frac{\frac{(37.50 + 4.18) \times 10^3}{.50 + .246}}{\frac{(50.02 + 24.65) \times 10^3}{2.116}} = \frac{\frac{41.68 \times 10^3}{.746}}{\frac{74.67 \times 10^3}{2.112}} = \frac{55.87 \times 10^3}{35.36 \times 10^3} = 1.58$$

この式は混練されたかあるいはその場で生成された二つのポリマーの組合せに対して向けられているが、三つ以上のポリマーが使えることが注意されるべきである。この表決並びに次の調製法はこのようなひろがりを含むもので、三つ以上のポリマーを使用することは本発明の領域内にある。本発明のブロックコポリマーはモノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとからつくられる。

適当であるモノビニル置換芳香族化合物は分子あたり8乃至18個の炭素原子を含むものである。適当な化合物の例はステレン、3-メチル-ステレン、4-n-プロピルステレン、4-シクロヘキシルステレン、4-デシルステレン、2-エチル-4-ペンジルステレン、4-p-トリルステレン、4-(4-フェニル-n-ブチル)ステレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニル-ナフタレン、など、及びそれらの混合物を含む。ステレンは好ましいモノビニル置換芳香族化合物であり、簡単のために、本発明は今後はステレン利用に関して述べられるが、本発明はモノビニル置換芳香

族化合物としてステレン使用に限定されるものではない。

本発明に於て使用できる適当な共役ジエン及びその混合物は分子当たり4乃至12個の炭素原子を有するものを含み、4乃至8個の炭素原子を含むものが好ましい。適当な化合物の例は1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、5-ブチル-1,3-オクタジエン、などである。好ましいジエンは1,3-ブタジエンであり、本発明は今後はブタジエンに関して述べられるが、ブタジエンは爾後は例示としてのみ引用されるものであつて、本発明はそれ

に限定されるべきものではない。

本発明に従つて用いられる重合開始剤は当業に於て周知であり有機リチウム開始剤として広く記述されている。好ましいものは炭化水素モノリチウム化合物であり、式HLiに於て表現することができ、式中Rは分子あたり約1乃至20個の炭素原子を含む脂肪族、環脂族あるいは芳香族の基から選ばれる炭素水素基である。本発明に従つて

使用に適する例示的開始剤は：n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、p-トリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、エイコシルリチウム、などを含んでいる。n-ブチルリチウムは特に有効であるので現在では好ましい。

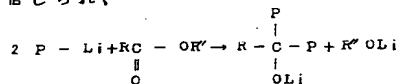
本発明の融状コポリマーを製造するために、重合はスチレンと開始剤をはじめに添加することにより実施され、これにより端末リチウム原子をもつ重合スチレンブロックが形成されることになる。その後、もし追加的なスチレン及び開始剤が添加される場合には、新しい重合スチレンブロックは新たに添加されたスチレンの一部を利用して開始され、残りは現存する重合スチレンブロックの長さを増すのに役立つ。その後、ブタジエンが添加され、重合スチレンブロックと端末リチウム原子との間で重合ブタジエンのブロックを形成する。この時点で、追加的なスチレンを添加して重合ブタジエンと端末リチウム原子との間で重合スチレンブロックを形成させることによつてポリマーを

チルシラン；ジプロモジブチルシラン；ジクロロジシクロヘキシルシラン；ジ-n-ヘキシルジクロロ錫；ジフェニルジプロモ錫；ジエチルジアルル錫；ジシクロヘキシルジクロロ錫；ジドデシルクロロプロモ錫；ジ(3-メチル-フェニル)-クロロアルル錫；などを含む。

もう一つの適当な二官能性処理剤は二酸化炭素である。

好ましい二官能性カップリング剤は式  $\text{RC}-\text{OR}''$  の

エステルであり、これは次のように反応するものと信じられ、



R 及び R'' は好ましくは炭素数 1 乃至 6 個のアルキル基である。最も好ましいのは酢酸エチルである。

本発明の融状コポリマー組成物は三つの技法によつて製造される。各々の場合に各モノマー導入後に於てその重合を実質上完結させるためには次

特開昭52-78260 (5)

完成させ、スチレン-ブタジエン-スチレンを与えることができる。また別に、二官能性カップリング剤はスチレン-ブタジエンブロックの二つを結合させてスチレン-ブタジエン-ブタジエン-スチレンを与えるよう添加することができる。二官能性カップリング剤は当業に於て知られており、これらの既知カップリング剤は何れも使用することができる。適当な二官能性カップリング剤はジイソシアネート、ジイミン(ジアジリジニル)、ジアルデヒド、ジハライド、などである。例示的化合物は：ベンゼン-1,4-ジイソシアネート；ナフタレン-2,6-ジイソシアネート；ナフタレン-1,5-ジイソシアネート；ジ(1-アジリジニル)エチルホスフィンオキサライド；ジ(2-フェニル-1-アジリジニル)プロピルホスフィンオキサライド；ジ(2,5-ジメチル-アジリジニル)ヘキシルホスフィンアルファライド；1,4-ナフタレン-ジカルボキシアルデヒド；1,9-アンストラセンジカルボキシアルデヒド；2,4-ヘキサンジオン；1,10-アンストラセンジオン；ジクロロジエ

のモノマーの添加前に十分な時間が置かれる。

技法の第1はモノマーと触媒を多数回順次的に添加することを含み、カップリングは含まれない。各成分の添加順序はスチレン、開始剤；開始剤、スチレン；ブタジエン；スチレン(溶剤、変性剤、などの供給は無視する)である。融状ブロックコポリマーがつくられる。各増分毎に装填されるスチレン(S)の量並びにブタジエン(B)の装填量を調節することによつて、ポリマー混合物が  $\text{S}_1-\text{S}_2-\text{B}-\text{S}_3$  及び  $\text{S}_2-\text{B}-\text{S}_3$  としてその位相で形成され、これらはその組合せに於て所要の H I 指数を満たすものである。下側に記した数字は各々、別々に装填したスチレン増分のことを示している。

技法の第2はモノマー及び開始剤の多数回順次的添加とその得られた生成物を二官能性カップリング剤(X)で以てカップリングして  $\text{S}_1-\text{S}_2-\text{B}-\text{X}-\text{B}-\text{S}_2-\text{S}_1$ 、 $\text{S}_1-\text{S}_2-\text{B}-\text{X}-\text{B}-\text{S}_2$  及び  $\text{S}_2-\text{B}-\text{X}-\text{B}-\text{S}_2$  として装填される融状ポリマーの混合物を得ることを含み、これらは一緒に

して所定 H I 指数を満たすものである。添加順序は、溶剤及び変性剤 (modifier) を無視すると、ステレン、開始剤；開始剤、ステレン；ブタジエン；カップリング剤、である。

技法の第 3 は、先づ第一の場合には、各々が別々にカップリングされたポリマーである二つ以上の二官能的にカップリングされたステレン-ブタジエンブロック (diblock) コポリマーを混合して所定の H I 指数を満たす最終混練物を得ることを含み、または第二の場合には、ステレン及び開始剤の多数回添加によつてつくられる二つ以上の別々につくられたブロックコポリマーを混合することを含んでいる。この混練物は、上記表現法を用いると、第一の場合には  $B_1-B_1-X-B_1-B_1$  及び  $B_2-B_2-X-B_2-B_2$  の混合物として表現され、第二の場合には  $B_1-B_2-B_1-B_2$  プラス  $B_2-B_1-B_2$  及び  $B_4-B_5-B_2-B_4$  プラス  $B_5-B_2-B_4$  として表現され、この際、 $B_1$  及び  $B_2$  は分子量の異なるブタジエンブロックを表わしている。しかし、ブタジエンブロックの分子量の差は適切な形を得るためには

混練物中に於て用いられる本発明の二つ以上のラジアルポリマーは、モノビニル置換芳香族化合物の多重回添加が必要でないことを除けば、米国特許第 3,639,517 号に記載の方法に従つて個々につくられる。簡単に、そこに記載された手順に従うと、ステレンまたは他のモノビニル置換芳香族炭化水素とブタジエンあるいは他の共役ジエンとの順次的重合が実施され、そしてその後、生成するリチウムを端末とするポリマーが多官能性処理剤で以てカップリングされる。前記の通り、本発明の混練物をつくるために用いられる各個ポリマーについてはモノビニル置換芳香族化合物と開始剤との単一回の供給のみが必要とされる。ステレンと 1,3-ブタジエンとは現在好ましいモノマーである。

本発明に於て、上述の通りの二つの別々の重合から生ずるポリマー溶液は一緒にされ、ポリマー溶液の均密混合物を形成するよう混合される。引続き、この混合物は前記カンチエンらの特許に記載されている手順に従つて回収される。別々に

特開昭52-78260 (8)  
約 10,000 をこえるべきでない。第一の場合に於ける各反応器中の添加順序は、溶剤及び変性剤を無視すると、ステレン、開始剤；ブタジエン；カップリング剤；である。第二の場合にはステレン、開始剤；開始剤、ステレン；ブタジエン；ステレンである。ポリマー溶液は次に一緒にされて最終製品を回収する前に混合される。または、予め回収されたポリマーを適当な手段（ローラミルなど）によつて一緒に混練することができる。

技法 1 によつてつくられたポリマーを技法 2 または技法 3 によつてつくられたポリマーと、そして、技法 2 によつてつくられたポリマーを技法 3 のポリマーと、混合して所定の H I 指数範囲を満たす最終混練物を得ることも、本発明の領域内にある。

本発明の制約に従属する、各種ポリマーの製法の一般的方法は米国特許第 3,639,517 号に記載されていて、ここにはステレンあるいは他のモノビニル置換芳香族炭化水素とブタジエンまたは他の共役ジエンとの周期的重合が採用されている。

回収されたポリマーの混合物をパンバリーミキサー、押出混練、ローラミル、溶液混合、などで強力混合することによつて形成させることも本発明の領域内にある。

本発明の高耐衝撃強度をもつラジアル ブロック コポリマーの製造方法を製造する一般的な方法は、各ポリマーが異なるブロック長をもつ二つのポリマーを形成させるための供給順序を与え、図いて次の通り混合することによって総括される：

反応器 1	反応器 2
a) シクロヘキサノ	シクロヘキサノ
b) ステレン	ステレン
c) テトラヒドロフラン	テトラヒドロフラン
d) n-ブチルリチウム	n-ブチルリチウム
e) 50-60℃で重合化	50-60℃で重合化
f) ブタジエン	ブタジエン
g) 50-60℃で重合化	50-60℃で重合化
h) 多官能性処理剤	多官能性処理剤
1) 両溶液を一層にする	
j) 安定剤系を添加	
k) 揮発分脱気	
l) 仕上げ (粒またはペレットを形成)	

各反応器に於て上記で与えられた順序は、多官

能性処理剤によつてカップリングされて (ステレン-ブタジエン)<sub>n</sub> Y で表わすことができるポリマーを形成するジブロックを形成するためのものであり、ここに Y は多官能性処理剤であり n は 3-7 あるいはそれ以上の整数である。複製物の一つ以上の成分として、モノビニル置換芳香族炭化水素と開始剤との多重回添加によつてつくられその数ある理由のために生成ポリマーが規定外すなわち約 2.8 乃至 3.5 の範囲の外の不均質指数をもつ、一つ以上のポリマーを用いることは本発明の領域内にある。そこで広くには、本発明は、各のラジアル ブロック コポリマーが約 2.8 乃至 3.5 の範囲の外の不均質指数をもち少なくともその一つが 2.8 より小さい、モノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとの二つのラジアル ブロック コポリマーを複製して、不均質指数が 2.8 乃至 3.5 の範囲内にある複製物を与えることにある。

詳細のあるラジアルコポリマーの製造に於て本発明に従つて用いることができる例示的な多官能

性処理剤は、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、及び 1, 2, 5, 6, 9, 10-トリエポキシデカンのようなポリエポキシサイド；トリ (1-アジリジニル) ホスフィンオキシサイドのようなポリイミン；ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアネートのようなポリイソシアネート；1, 4, 7-ナフタレン-トリカルボキシアリデヒドのようなポリアルデヒド；四塩化珪素のようなポリハライドまたは 1, 4, 9, 10-アンストラセンテトロンのようなポリケトン；及びメチルトリメトキシシランのようなポリアルコキシシラン；である。

#### 実施例 1

前述の技法 1 に従つてつくられるポリマーが、32 オンス (0.95 リットル) のガラス飲料水瓶の中で各重合を実施することによつてつくられた。各の実験に於て、次の物質が瓶へ窒素下で次に示す順序で添加された：

- (1) シクロヘキサノ (0.70 g)、次いでステレン (8) の第一回増分

- (2) 窒素で以て 5 分間掃気し、栓をし窒素で以て満たす
  - (3) テトラヒドロフラン (THF)
  - (4) 第一回の開始剤添加、シクロヘキサノ 1 cm<sup>3</sup> 中に n-ブチルリチウム (BuLi) 0.023 g
  - (5) 60℃で 30 分間反応 (実験 2 に於ては 60 分)
  - (6) 第二回の開始剤添加
  - (7) ステレンの第二回増分
  - (8) 60℃で 15 分間反応 (実験 2 に於ては 60 分)
  - (9) ブタジエン (B)
  - (10) 60℃で 30 分間反応 (実験 2 に於ては 60 分)
  - (11) ステレンの第三回増分
  - (12) 60℃で 30 分間反応 (実験 2 に於ては 60 分)
  - (13) 安定剤系、モノマー 100 重量部あたり 2 重量部
- 重合に於て用いられた各成分の量は次の第 1A 表

特開昭52-78260 (8)

に与えられる。

## 第 1 A 表

## 線状の多重回順次添加コポリマーの製造

実験 番号	シクロヘキサン ( $\text{cm}^3$ )	B 成分						有効 BuLi <sup>(a)</sup>		THF g	B 成分	
		第 一		第 二		第 三		第 一	第 二		g	$\text{cm}^3$
		g	$\text{cm}^3$	g	$\text{cm}^3$	g	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3$			
1	485	30	33	10	11	10	11	0.61	1.64	0.017	17	28
2	485	30	33	10	11	10	11	0.61	1.70	0.067	17	28

注：THFは溶媒1 $\text{cm}^3$ あたり溶質0.034gを含むシクロヘキサン溶液として添加された。

実験2と同等に繰返し実験が行なわれ、重合終了時点で両ポリマー溶液が一緒にされた。

各ポリマー溶液へ添加された安定剤はシクロヘキサン中に含まれる1.5 phmのトリ（重合モノー及びジ-ノニルフエニル）ホスファイト（ステファン ケミカル社のワイトックス312）と0.5 phmの2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフエノールから成り立っていた。

(a) 測定された触媒量に応じてこれよりやや多くのものを使用された。その有効量は毒を除去するのに必要とされる少量の他に用いられた溶液のccである。



安定剤系がポリマー溶液と混合されたのち、各溶液は真空浴中100℃で揮発分が脱気され、生成した乾燥生成物はロールミル上で285°F (140℃)で3分間混練され、まとまり (bending) がはじまつたのちに、さらに試料を均質化並びに濃密化された。メルトフロー、ガラス転位温度 (T<sub>g</sub>) (示差熱分析、DTAによる)、落撞衝撃強度、伸張率、動的弾性率及び損失は各試料について適用時に測定された。メルトフローは200℃及び5gの荷重でASTM D 1238-62 Tに準つて測定された。T<sub>g</sub>はDSCセルを備えたデュボンのサーマルアナライザー、モデル900、を用いてDTAによつて測定された。落撞衝撃強度は試験試料を衝撃する重さ1.123ポンド (0.509g)の自由落下弾丸状真鍮製槍が四つの試料の中の二つを破壊する高さをインチで記録することによつて確められた。試料は1 $\frac{1}{4}$ インチ×1 $\frac{3}{4}$ インチ×0.100インチ (3.2cm×4.4cm×0.25cm)の寸法をもつ射出成型板によつてつくられた。各板は衝撃試験中はその周辺で

支持されるように置かれ、各試料は一回だけ試験された。動的弾性率及び損失の値はビブロンダイレクトリーディングビスコエラストメーター、D V V - II型 (日本、東京、トーヨーインスツルメント社)によつて測定された。ビブロン実験は大約 $\frac{1}{8}$ インチ (0.05cm)、長さ1.2インチ (3cm)及び厚さ約10ミル (0.025cm)の寸法をもつ圧縮成型フィルムから切り出された試験試料についてなされた。各試験試料は約-100℃乃至約20℃の範囲の温度に於て35Hzで測定された。各ポリマー試料の物理的性質と試験結果は次の第1B表に与えられる。

第 1 B 表

線状の多重回融添加コポリマーの性質

実験 番号	メルトフロー (g/10分)	高分子量成分				低分子量成分				計算された スチレンプロ ック HI	ビブロン結果				落 撞 衝 撃				(注)
		ブロックの分子量 <sup>(a)</sup>				ブロックの分子量					T C 試験				インチ				
		× 10 <sup>-3</sup>				× 10 <sup>-3</sup>					Tan δ	(Tan δ)	角	Tg	-バンド	ジュール	伸び		
		B	B	B	%	B	B	B	%		最大	最大	(度)	(℃)			%		
1	5.6	148	21	12	60	12	21	12	40	3.3	0.066	-80	90	nd <sup>(b)</sup>	nd	nd	nd	本発明	
2	5.9	148	21	12	60	12	21	12	40	3.3	nd	nd	nd	-83	68.5	7.74	155	比較用	
3 <sup>(c)</sup>	6	56	19	nd <sup>(d)</sup>	100	-	-	-	-	1.0	0.027	-93	90	nd	<10	<1.1	nd	比較用	
4 <sup>(e)</sup>	6	159	11	-	62	11	11	-	58	3.0	0.149	-78	90	nd	53.0	5.15	nd		

(a) モノマー重量グラム数を有効 BuLi モル数で除することによつて計算されたブロック分子量

(b) 測定せず

(c) スチレンと開始剤をブタジエン添加前に単一回で添加することによつて形成され、次いで少くとも三つの反応点をもつカップリング剤で以てカップリングされたポリマー

(d) 適用できず

(e) スチレンと開始剤の多重回融添加で以てつくられたラジアルポリマー

見られる通り、本発明を代表する本発明実験2は比較用実験4によつて例示されるラジアルポリマーの最良のものと類似の高衝撃強度をもち、比較用実験3によつて例示される通常のラジアルポリマーよりもずっと良好な高衝撃強度をもつていた。衝撃は本発明実験1について測定しなかつたが、 $\tan \delta$  最大の温度が $-80^{\circ}\text{C}$ であり、これは次の第3C表に於て詳細に論ずるようにより良好な衝撃性に関連する値である。かくして、これらのデータは驚くべきことには、開始剤とステレンの多量回添加によつてつくられ約2.5乃至4.5の範囲内の重合ステレンブロックの不均衡度指数をもつ融状ポリマーは最良のラジアルポリマーと同じ程度に良好かあるいはより良好な衝撃強度をもつことを示している。実験3及び4は76%の重合ステレンを含み、実験1及び2は75%のステレンを含み、すなわち、これらは本質的には等しい。

#### 実施例2

前述の技法2によつてつくられるポリマーは、

特開昭52-78260(10)  
各種の量のモノマーで以て一連の個々の重合を実施し得られるポリマーを二官能性カップリング剤の例として酢酸エチルで以てカップリングさせることによつてつくられた。初めの9個の実験の各重合は32オンス(0.95リットル)のガラス飲料水瓶の中で実施された。用いられた各成分は酸素雰囲気中で瓶へ添加された。調製法詳細は第2A表に示される。

第 1 A 表

多量回添加で二官能性的にカップリングされたコポリマーの製法

実験 番号	シクロ ヘキサン ( $\text{cm}^3$ )	B 成分					有効 BuLi		B 成分			酢酸エチル (g)	註
		第一 (g)	第二 ( $\text{cm}^3$ )	第三 (g)	第四 ( $\text{cm}^3$ )	TRF (g)	第一 ( $\text{cm}^3$ )	第二 ( $\text{cm}^3$ )	第一 (g)	第二 ( $\text{cm}^3$ )	第三 (g)		
1	485	26	28.5	24	26.5	0.067	1.24	2.70	17	28	0.062		
2	485	27.7	30.4	22.6	24.8	0.034	1.20	2.66	17	28	0.062		
3	485	29.4	32.3	21	23.1	0.034	1.09	2.78	17	28	0.062		
4	485	30.1	33.1	19.9	21.9	0.034	0.97	2.97	17	28	0.062		
5	485	30.1	33.1	19.9	21.9	0.034	0.97	2.97	17	28	0.062		実験4の繰返し
6	485	31.5	34.6	18.5	20.3	0.034	0.82	3.10	17	28	0.062		
7	485	31.5	34.6	18.5	20.3	0.034	0.82	3.10	17	28	0.062		実験6の処方を用いて瓶で多量回調製
8	485	33.0	36.3	17.0	18.7	0.034	0.72	3.23	17	28	0.062		
9	485	34.5	38	15.5	17	0.067	0.64	3.30	17	28	0.062		

二つの実験は5ガロン(0.02 m<sup>3</sup>)のステンレス鋼製反応器の中で実施された。次の反応剤量と条件が採用された:

	実験10	実験11
第一回装填		
シクロヘキサン	14.7ポンド(6.7kg)	14.7ポンド(6.7kg)
テトラヒドロフラン	0.84 cm <sup>3</sup>	0.84 cm <sup>3</sup>
ステレン	1.59 kg	1.59 kg
ローブチルリチウム (シクロヘキサン溶液として)	0.90 g	0.87 g
初期温度	107°F(42°C)	110°F(43°C)
置台時間(分)	37	44
第二回装填		
シクロヘキサン	0.5ポンド(0.14kg)	0.5ポンド(0.14kg)
ローブチルリチウム	3.6 g	3.1 g
ステレン	0.69 kg	0.69 kg
初期温度	156°F(69°C)	166°F(74°C)
置台時間(分)	24	21

### 第三回装填

シクロヘキサン	0.1ポンド(0.045kg)	0.1ポンド(0.045kg)
ブタジエン	0.72 kg	0.72 kg
初期温度	161°F(72°C)	166°F(74°C)
置台時間(分)	21	20

### 第四回装填

シクロヘキサン	0.2ポンド(0.09kg)	0.2ポンド(0.09kg)
シクロヘキサン中の 酢酸エチル (0.19g/cm <sup>3</sup> )	31cm <sup>3</sup>	28cm <sup>3</sup>
初期温度	216°F(102°C)	218°F(103°C)
反応時間(分)	20	20

各ポリマー溶液は6 cm<sup>3</sup>の水で処理され、ポリマーの色を改善するために二酸化炭素で以て10 psig (758 kPaゲージ)まで反応器の圧力を上げた。実験10は216°F(102°C)で20分間CO<sub>2</sub>処理され、実験11も216°Fで30分間CO<sub>2</sub>処理された。シクロヘキサン中に溶解したトリリス(ノニルフエニル)ホスファイト及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフエノールを含む

50重量%の安定剤溶液が次に、合計モノマー100重量部あたり(phm)1.5重量部のホスファイトと0.5 phmのフェノールが存在するよう各ポリマー溶液へ添加された。各ポリマー溶液は332°F(167°C)でフラッシュして溶剤を除去した。

ポリマーの物理的性質は第II表に示されている。試験結果の一般的討論は次の第III表に示される。

## 第 Ⅱ B 表

特開昭52-78260 (12)

多重回添加で二官能性的にカップリングされたコポリマーの性状

実験 番号	メルトフロー (g/10分)	高分子重積分 ブロック分子重		収率 %	低分子重積分 ブロック分子重		収率 %	計算したス チレンブロッ ク数	ビブロン結果 T <sup>o</sup>		落 検 衡 撃				伸 び %	備考
		X 10 <sup>-3</sup>			X 10 <sup>-3</sup>				Tan δ 最大	(Tan δ) 最大	Tg (インター ボンド) (°C)	ジュール				
		B	B		B	B										
1	14.7	75	12	58	17	12	42	1.6	0.026	-88	-91	<10	<1.13	8	比較用	
2	nd	80	12	60	16	12	40	1.7	nd	nd	nd	<10	<1.13	12		
3	nd	90	12	60	15	12	40	1.9	nd	nd	nd	<10	<1.13	18		
4	nd	100	12	58	14	12	42	2.1	nd	nd	nd	12.4	1.40	8		
5	25.4	100	12	58	14	12	42	2.1	0.115	-82	-91	nd	nd	nd	本発明	
6	18.2	120	12	58	13	12	42	2.5	0.196	-83	-88	nd	nd	nd		
7	nd	120	12	58	13	12	42	2.5	nd	nd	nd	78.6	8.87	8		
8	16.1	140	12	58	12	12	42	2.9	0.097	-80	-88	nd	nd	nd		
9	12.8	160	12	58	11	12	42	3.4	0.073	-74	-85	>80	>9.0	193		
10	7.4	180	11	60	10.5	11	40	3.9	nd	nd	nd	>80	>9.0	174		
11	3.6	190	11	60	12	11	40	3.7	nd	nd	nd	48.3	5.86	84		

本実施例は驚くべきことには、スチレンモノマーと触媒との多重回添加とそれに続いて重合スチレンブロックについて約2.3乃至4.5の不均質度指数をもつ生成物を与えるよりカップリングすることによつて、高耐衝撃性樹状組成物が得られることを示している。本発明の実験7、9、10及び11の樹状ポリマーについての48.3乃至>80の衝撃値は実施例1の比較用実験4によつて例示される通りのラジアルポリマーの最良のものと有利に比べられ、そして比較用実験1-3によるような不均質度指数2.4以下の樹状ポリマーと比較して劇的改良を示し、そしてまた実施例1の比較用実験3によつて例示される通りの通常のラジアルポリマーと比べて劇的改良を示す。衝撃は実験6及び8について測定されなかつたが、これらの実験は次の実施例IIに関して論じられる通り、tan δ 最大の温度と高衝撃強度と関連する tan δ 最大値とを示している。

## 実施例II

方法3に従つてつくられるポリマーは、この場

合、前述の通り添加順序がスチレン、開始剤、ブタジエン、カップリング剤であるが、二官能性カップリング剤として酢酸エチルで以て各々がカップリングされたジブロックポリマーを形成するよう一連の個々の重合を実施することによつて調製された。生成した溶液は第III A 及び第III B 表に示す通りに混合され混合物を形成した。各混合物は前述の通り安定剤溶液で以て処理され、瓶試料に対しては100°Cで真空で揮発物を脱気することによるかあるいはより大量の脱製に対しては溶剤を蒸くために332°F (167°C)でフラッシュすることによつて回収された。

調製の詳細は第III A 及び第III B 表に示されている。

特開昭52-78260 (13)

## 第 Ⅲ A 表

個々のジブロット、二官能性的にカップリングされたコポリマーの調製

実験 番号	シクロヘキサン ( $\text{cm}^3$ )	B 成分 (g) ( $\text{cm}^3$ )		THF (g)	有効 BuLi ( $\text{cm}^3$ )	B 成分 (g) ( $\text{cm}^3$ )		酢酸エチル (g)	註
1	325	34	57.7	0.023	0.63	11	18.2	1.0	
2	220	22.5	24.9	.015	4.47	7.5	12.3	0.6	
3	325	34	57.7	0.023	0.63	11	18.2	1.0	実験 1 の繰返し
4	220	22.5	24.9	.015	4.47	7.5	12.3	0.6	実験 2 の繰返し
5	325	34	57.7	0.023	0.94	11	18.2	1.5	
6	220	22.5	24.9	.015	4.47	7.5	12.3	0.6	
7	325	36.3	39.9	.023	0.49	8.7	14.5	0.29	
8	220	19.9	21.9	.015	1.83	10.1	15.6	1.33	
9	325	37.5	41.2	.023	0.30	7.5	12.3	0.30	
10	220	18.8	20.7	.015	1.75	11.2	18.5	1.25	
11	325	38.8	42.6	.023	0.31	6.2	10.2	0.51	
12	220	17.5	19.2	.015	1.67	12.5	20.6	1.17	
13	325	40.9	45.0	.023	0.33	4.1	6.8	0.33	
14	220	15.4	16.9	.015	1.53	14.6	24.0	1.03	
15	295	37.4	41.5	.020	0.79	5.2	5.3	0.25	
16	250	18.9	21.0	.017	3.70	15.6	25.9	1.26	
17	295	37.0	41.0	.020	0.60	2.8	4.7	0.22	
18	250	19.3	21.4	.018	3.75	10.0	26.5	1.28	
19	295	40.9	45.0	.023	0.91	4.1	6.8	0.33	
20	250	15.4	16.9	.015	3.06	14.6	24.0	1.03	

## 第 Ⅲ B 表

個々のジブロット、二官能性的にカップリングされたコポリマー  
の攪拌反応器中での調製

実験 番号	シクロヘキサン (ボンド) (kg)		B 成分 (kg)	THF ( $\text{cm}^3$ )	有効 BuLi (g)	B 成分 (kg)	酢酸エチル ( $\text{cm}^3$ )
21	9.4	4.5	1.254	0.40	1.93	0.171	0.4
22	7.1	3.2	0.624	0.31	2.97	0.451	20.0
23	8.9	4.0	1.161	0.38	0.63	0.189	4.4
24	7.6	3.4	0.725	0.52	3.10	0.425	21.0
25	9.4	4.3	1.254	0.41	0.67	0.171	4.6
26	7.1	3.2	0.624	0.31	2.66	0.451	18.0
27	9.9	4.5	1.335	0.42	0.92	0.165	0.9
28	6.6	3.0	0.550	0.28	2.33	0.450	10.0
29	8.9	4.0	1.242	0.38	0.52	0.108	4.1
30	7.6	3.4	0.621	0.52	2.68	0.529	18.4

特開昭52-78260 (14)

## 第 Ⅲ 表

## 樹脂質コポリマーのブレンドの性質

第ⅢA表または 第ⅢB表の 組合わせ 実験	新実験 番号	メルト フロー (g/10分)	高分子量成分 ブロック分子量			低分子量成分 ブロック分子量			計算さ れたス チレン プロッ クHI	ビロン結果 T <sub>g</sub>		落 橋 衝 撃			備考		
			X 10 <sup>-3</sup>			X 10 <sup>-3</sup>				Tan δ 最大	Tan δ 最大	(インチ- ポンド)(ジュール)	伸び %				
			g	B	g	g	B	g									
1 & 2	1	3.8	150	100	150	60	15	10	15	40	2.9	0.028	-88	nd	nd	na	比較用
3 & 4	2	14.0	150	100	150	60	15	10	15	40	2.9	nd	nd	15.7	1.70	nd	#
5 & 6	3	9.9	100	67	100	60	15	10	15	40	2.2	0.026	-92	nd	nd	nd	#
7 & 8	4	0.24	350	170	350	60	42	42	42	40	2.5	0.044	-90	nd	na	na	#
9 & 10	5	0.30	350	140	350	60	42	50	42	40	2.4	0.036	-92	nd	nd	nd	#
23 & 24	6	5.1	150	48	150	54	16	18	16	46	2.8	0.036	-87	13.5	1.53	12	#
11 & 12	7	0.34	350	110	350	60	42	60	42	40	2.4	0.036	-92	nd	nd	nd	#
25 & 26	8	2.2	152	42	152	37	16	23	16	43	2.7	0.035	-90	11.2	1.27	13	#
21 & 22	9	7.3	103	28	103	57	14	20	14	43	2.2	0.036	-86	12.4	1.40	9	#
29 & 30	10	2.1	204	35	204	54	16	26	16	46	3.3	0.131	-84	48.3	5.86	76	本発明
15 & 16	11	7.5	150	25	150	54	15	25	15	46	2.8	0.078	-80	nd	nd	nd	#
17 & 18	12	3.0	170	25	170	53	15	25	15	47	3.1	0.076	-80	nd	nd	nd	#
27 & 28	13	4.2	100	25	100	60	16	26	16	40	2.0	0.034	-88	11.2	1.27	13	比較用
13 & 14	14	0.28	350	70	350	60	42	78	42	40	2.3	0.037	-92	nd	nd	nd	境 界
19 & 20	15	2.1	125	25	125	60	15	29	15	40	2.3	0.045	-85	nd	nd	nd	本発明

ポリブタジエンブロックのガラス転移温度に対応する tan δ 最大の大きさと温度はポリマー形態の基準として用いられる。高い tan δ 最大値すなわち約 0.045 乃至約 0.200 またはそれ以上の値を約 -87 乃至約 -75 °C の範囲にある T (tan δ 最大) とともに示す試料は、落橋試験によつて測定される通り良好な衝撃性をもつことが表に於て示されている。このような試料は約 20 インチ・ポンド乃至 80 インチ・ポンド (この試験の限界) 以上にわたる範囲の落橋試験衝撃値をもっている。第ⅢB表比較用実験4に於て例示される、0.149 の tan δ 最大、-78 °C の T (tan δ 最大)、53.0 インチ・ポンドの落橋衝撃及び 3.0 の HI を有する、スチレン及び開始剤の多量回添加を用いてつくられたいくつかのラジアルポリマーについて撮影した顕微鏡写真は、層状形態を有することを示している。このようなポリマーはポリブタジエンとポリスチレンとの交互層を有している。本発明の試料は上述の基準に対して高い試験値をもっているため、それらがすべ

て層状形態を示すことが推論される。

一方、通常のラジアルポリマーは良好ではあるが顕著とはいえない衝撃値を示すコポリマーについて解説されていて、第ⅢB表比較用実験3は一例である。この試料は 0.027 の tan δ 最大、-93 °C の T (tan δ 最大)、< 10 インチ・ポンドの落橋衝撃及び 1.0 の HI をもっている。類似の通常のラジアルポリマーについて撮られた顕微鏡写真は、ポリブタジエンの球がポリスチレン連続体の中に埋めこまれている球状形態を保持することを示している。衝撃時には、ポリスチレン相は負荷の大部分をとり、従つて比較的低い衝撃値が期待されるはずで、これはビロン結果と関連する。

第ⅢC表に示されているデータを検討すると、スチレンブロック HI 指数が約 2.3 乃至 3.9 の所選範囲にあるいくつかのポリマー混合物は低衝撃値が低いこと及び (または) tan δ 最大の値が小さいことから見て層状形態をもつと思われる。実験1、2、及び4-8のポリマーはこれを説明

している。実験6のポリマー混合物もまた $-87^{\circ}\text{C}$ の $T$  ( $\tan \delta$ 最大)をもち、これは所望範囲内にある。これは、ポリマーの混合物に於てもう一つの要請、すなわち、混合物中の各ポリマーのブタジエンブロックが相容性であるのに十分な類似の分子重をもつこと、も必要とされるからである。実験1、2及び4-8に於ては、ブタジエンブロックの分子重間の差は約19,000乃至約128,000の範囲にある。この非相容性は明らかに混合されたポリマーの形態に影響し、かくして所望の層状形態が実現されず、そして比較的低い衝撃値がこれらポリマー混合物からつくられる成型物品に於て見出される。これらのポリマー混合物は円筒状形態すなわちスチレンブロック連続体中でブタジエンブロックの内筒を示してもよいことが考えられる。

第III段の本発明実験10、11、12、及び15はブタジエンブロックの相容性を含めてあらゆる所望の基準を満足している。実験16は大いに改善された衝撃強度をもつものとそうでないも

特開昭52-78260 (15)  
のとの境界にある。これらの混合物中のブタジエンブロックの分子重差は約0乃至約9,000の範囲にある。かくして、最終的基準として、混合層状ポリマー(混合物)のブタジエンブロック間の分子重差は約10,000より小さくあるべきである。

#### 実施例IV-A部

混合スチレンと重合ブタジエンを含む一連のジブロックポリマーが32オンス(0.95リットル)のガラス飲料水瓶中でつくられ、分子あたり4個のエポキシサイド基を平均で含有するエポキシ化大豆油で以てカップリングされた。各実験に於ては、次の物質が加熱下に於て次に示す順序で瓶へ添加された：

- 1) シクロヘキサン( $\text{CyC}_6$ )、次いでスチレン(S)の第一回増分
- 2) 5分間加熱で排気し、栓をして、窒素で充滿する
- 3) テトラヒドロフラン(THF)
- 4) ローブチルリチウム(シクロヘキサン中で

$0.0259/\text{cm}^3$ ) BuLi

- 5)  $60^{\circ}\text{C}$ で30分間反応

- 6) スチレンの第2回増分(もし使用されるならば)、そして $60^{\circ}\text{C}$ で30分間反応。……追加的な開始剤を添加しない。従つて前記キツチエンらの特許で試みられた意味に於けるスチレンの多量回添加ではない。

- 7) ブタジエン(B)、 $60^{\circ}\text{C}$ で30分間反応。

- 8) エポキシ化大豆油(EBO)、そして $60^{\circ}\text{C}$ で30分間反応。

- 9) モノマー100重量部あたり(phm)2重量部の安定剤系

使用された各成分の量は次表に示される。

特開昭52-78260(16)

第 IV A 表  
個々のラジアルブロッコポリマーの形成

実験 番号	シクロヘキサン ( $\text{cm}^3$ )	第一回 B		THF ( $\text{g}$ )	有効 BuLi <sup>(a)</sup> ( $\text{cm}^3$ )	第二回 B		B		エポキシ化 大豆油 ( $\text{g}$ )
		( $\text{g}$ )	( $\text{cm}^3$ )			( $\text{g}$ )	( $\text{cm}^3$ )	( $\text{g}$ )	( $\text{cm}^3$ )	
1	400	26.5	29.1	0.073	2.0	0	0	27.5	45.4	0.27
2	400	50.0	55.0	0.023	3.2	28.7	31.5	7.3	12.0	0.43
3	400	31.9	35.0	0.013	2.0	0	0	23.1	38.1	0.27
4	400	50.0	55.0	0.023	3.2	23.1	25.4	11.9	19.6	0.43
5	400	36.2	39.8	0.013	2.0	0	0	17.8	29.4	0.27
6	400	50.0	55.0	0.023	3.2	18.8	20.6	17.2	28.4	0.43
7	220	27.7	30.5	0.013	6.7	0	0	23.0	28.0	0.25
8	400	50.0	55.0	0.023	1.7	28.0	30.8	12.2	20.0	0.45
9	220	22.4	25.6	0.013	6.7	0	0	18.4	30.4	0.25
10	600	50.0	55.0	0.023	1.7	23.0	25.3	10.9	27.7	0.45
11	220	38.4	42.1	0.013	6.7	0	0	12.7	21.0	0.25
12	600	50.0	55.0	0.023	1.7	17.5	19.2	22.5	37.1	0.45
13	220	24.0	26.4	0.013	6.7	0	0	26.0	43.0	0.25
14	400	50.0	55.0	0.023	1.7	32.3	35.5	7.7	12.7	0.45
15	400	40.5	44.5	0.013	2.0	0	0	15.5	22.3	0.27
16	400	50.0	55.0	0.023	3.2	14.5	15.9	21.5	35.5	0.43
17	175	11.6	12.8	0.006	3.2	0	0	12.5	20.6	0.27
18	310	39.0	42.9	0.011	0.8	0	0	3.9	6.4	0.07
19	175	15.4	16.9	0.006	3.2	0	0	8.7	14.7	0.27
20	310	35.2	38.7	0.011	0.8	0	0	7.7	12.7	0.07

(a) これよりやや多くのものが測定された試験管に応じて用いられた。その有効量を消すのに必要な少量のはかに使用された溶液の比較である。

(注)：試験番号実験の各に於けるステレンは安全のために二つの部分に分けて添加された。第一部分の混合後、残部が添加され混合された。かくして二つのステレン部分から単一のポリステレンブロックが形成された。すなわち過剰的開始剤が添加されないで前述定数の通りの多重回添加ではなかつた。

THF と BBO は各々溶媒  $\text{cm}^3$  あたり化合物 0.034 g を有するシクロヘキサン中溶液として添加される。

安定剤系はシクロヘキサン中に含まれる 1.5 phm のトリ (混合モノ、及びジ-ノニルフェニル) ホスファイト (ワイトックス 312) と 0.5 phm の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールから成り立っていた。

#### 実施例 IV - B 部

本実施例の B 部に於てつくられるポリマーセメントは、異なるポリステレンブロック分子部をもつポリマーの混合物を含む比較用実験の場合を除いて、対で組合わせ、すなわち、実験 1 と 2、3 と 4、及び 5 と 6 などて組合わせて、各の場合に一つのセメントが得られた。各セメント混合物は完全に一箱に混練され、210°F (99°C) の真空浴中で揮発分を脱気され、その乾燥物質はロールミル上に於て、まとまりが始まつた後に 280°C (138°C) で 3 分間さらに試料を均質化並びに緻密化するために練られた。動的粘弾性測定用の

フィルム試料が 1 g の試料を 5000 psig (34.47 MPa ゲージ) で 4 分間、次いで 30,000 psig (206.8 MPa ゲージ) で 1 分間、圧縮成型することによつてつくられた。試料はプレス中に冷水を過すことにより初圧 30,000 psig 下で約 190°F (88°C) へ約 10-15 分間冷却し、次いで取り出された。動的弾性率及び動的損失角の測定はビプロンダイレクトリーディングピスコエラストメーター、DVV-Ⅱ型 (トーヨーインスツルメント社、東京、日本) によつて実施された。実験はすべて幅約 1/8 インチ (0.05 cm)、長さ 1.2 インチ (3 cm)、厚さ約 10 ミル (0.025 cm) の圧縮成型フィルムから切り出された試験片についてなされた。試料は約 -100°C 乃至約 200°C の範囲の温度で 35 Hz に於て試験された。



特開昭52-78260 (17)

第 IV B 表

第 1 表 セメント組 合せ実験	新 実験 番 号	メルト <sup>(a)</sup> フロー (g/10分)	高 分 子 量 成 分				低 分 子 量 成 分				計算された スチレンブロック HI	ビプロン結果			備 考
			ブロック分子量 <sup>(b)</sup> X 10 <sup>-5</sup>				ブロック分子量 X 10 <sup>-5</sup>					T(Tan δ最大)			
			G	B	G	重量%	G	B	G	重量%		Tan δ最大	℃		
			n <sub>a</sub> <sup>(c)</sup>	n <sub>a</sub>	n <sub>a</sub>	n <sub>a</sub>	n <sub>a</sub>	n <sub>a</sub>	n <sub>a</sub>	n <sub>a</sub>					
15, 16	1	3.3	56	38	56	100 <sup>(c)</sup>			na		1.0	0.0265	-98	比較用	
5, 6	2	4.7	60	30	60	62	50	50	50	38	1.0	0.0225	-95	"	
5, 4	3	2.0	65	20	65	62	44	62	44	38	1.0	0.0225	-93	"	
1, 2	4	2.9	69	12	69	62	37	76	37	38	1.1	0.0250	-98	"	
11, 12	5	2.3	110	76	110	62	16	10	16	38	2.2	0.0285	-95	"	
9, 10	6	1.4	120	56	120	62	13	16	13	38	2.5	0.0310	-91	"	
19, 20	7	2.7	123	54	123	64	13	16	13	36	2.7	0.0245	-91	"	
7, 8	8	1.3	128	40	128	62	12	18	12	38	2.8	0.0625	-87	本発明	
13, 14	9	1.8	135	26	135	62	10	22	10	38	3.1	0.0700	-83	"	
17, 18	10	4.5	136	28	136	64	10	22	10	36	3.1	0.1050	-81	"	
na	11	6	56	19	na	100	na		na		1.0	0.027	-93	比較用 <sup>(d)</sup>	
na	12	6	139	11	na	62	11	11	na	38	3.0	0.149	-78	" <sup>(e)</sup>	

- (a) ASTM試験法 D 1238-62T に従い 200℃ で荷重 5 gf で測定。  
 (b) 上述の通り計算されたブロックの数平均分子量で、これは本質的に単分散性であるので重量平均と同一である。  
 (c) 適用できず。  
 (d) < 10 インターボンドの落橋衝撃値。  
 (e) 53.0 インターボンドの落橋衝撃値。  
 (f) 両ポリマーは本質的に同等である。

試験結果、本質的にはビプロン結果を譲ずるにあたり、最大損失正切 (tan δ 最大) の大きさと tan δ 最大がポリブタジエンブロックに対しておこる温度がポリマー形態の基準として用いられることに注意されるべきである。他のポリマーについての研究から、高い tan δ 最大の値すなわち約 0.045 乃至約 0.200 またはそれ以上の値を約 -87 乃至約 -75℃ の範囲の T (tan δ 最大) とともに示す試験試料は、約 20 インターボンドから試験限度 80 インターボンドより大きい値にわたる範囲の落橋衝撃値をもつことが認められる。比較用試験 12 に例示され 0.149 の tan δ 最大、-78℃ の T (tan δ 最大)、53.0 インターボンドの落橋衝撃及び 3.0 の HI をもつ、前記キッチェンらの特許に記述された型の多重添加ポリマーについて撮られた顕微鏡写真は層状形態を保有することが示されている。実験 8、9 及び 10 の本発明ポリマーは必要とする HI 値 (2.8 乃至 3.1)、必要とする tan δ 最大値 (0.0625 乃至 0.1050) 及び必要とする T (tan δ 最大)

値 (-87 乃至 -81) を保有するので、これらのポリマーは層状形態を示しかつそれ故それらの落橋衝撃値は、もし実験すれば、20 及び 80 インターボンドの間に入るであろうことが推論される。

比較用実験 11 は上記キッチェンらの特許の多重回添加ポリマー及び本発明混練物に比較して比較的低い衝撃強度を示す、スチレン及び開始剤の代表的な単一回添加ポリマーの性質を示している。単一回添加ポリマーについて撮られた顕微鏡写真はブタジエンの球がポリスチレン連続体の中に埋没した球状形態をもつことを示している。衝撃時に於て、ポリスチレン相が負荷の大部分をとり、従つてこれらのポリマーは比較的低い衝撃値を示す。比較用実験 1 乃至 7 は比較用実験 11 のポリマーのもつ球状形態を類推によつてまた保有するポリマーについての例証であり、何故ならば各ポリマーの HI 値は 2.8 より小さいからである。比較用実験 1 乃至 7 についてのビプロン試験結果、すなわち、約 -88℃ より低い T (tan δ 最大)

値をともなり約0.045より小さい $\tan \delta$ 最大は、  
この球状形態を示すポリマーについて典型的なものである。

代理人 浅 村 皓  
外 3 名

特開昭52-78260(18)  
手 続 補 正 書 (自発)  
昭和52年 2 月 4 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第 135124号

2. 発明の名称

ブロックコポリマー組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所  
氏 名  
(名 称) フィリプス、ペトロリウム、コンパニー

4. 代 理 人

居 所 千100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ング 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)  
氏 名 (6669) 浅 村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の補  
発明の詳細な説明の補

8. 補正の内容 別紙のとおり

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおりに訂正する。
- (2) 明細書第7頁第4行「ヘキシシクロロ錯」を「ヘキシジクロロ錯」に訂正する。
- (3) 同第50頁第18行「280℃」を「280°F」に訂正する。
- (4) 同第53頁第1行「本例的には」を「特に」に訂正する。
- (5) 同第54頁第6行～7行「球状形態を………例証である<sup>3)</sup>」を「球状形態をまた保有するポリマーについての<sup>3)</sup>の類推による例証である<sup>3)</sup>」に訂正する。

2. 特許請求の範囲

- (1) 球状コポリマー組成物の重合モノビニル置換芳香族化合物のプロックの不均質度指数が2.3乃至4.5の範囲内にあり、かつ、ラジアルコポリマー組成物の上記指数が2.8乃至3.5の範囲内にあり、該ラジアルコポリマー組成物がブレンドによつて製造されることを特徴とする重合したモノビニル置換芳香族化合物プロックを有する凝状またはラジアル樹脂状のモノビニル置換芳香族化合物/共役ジエンのプロックコポリマー組成物。
- (2) コポリマーが凝状で2.3乃至4.5の範囲内の不均質度指数をもつ、特許請求の範囲(1)によるコポリマー組成物。
- (3) 20インチーポンドより大きい落下ダート衝撃強度をもつ、特許請求の範囲(2)による組成物。
- (4) 不均質度指数が2.4乃至4.5の範囲内にある、特許請求の範囲(2)または(3)による組成物。
- (5) 上記プロックコポリマーが開始剤とモノビニル置換芳香族化合物とを共役ジエン導入に先立ち少なくとも二回の増分として導入することによつて

製造される、特許請求の範囲(2)乃至(4)の何れかによる組成物。

(6) 共役ジエンを導入したのちに追加的なモノビニル置換芳香族化合物を導入することを含む、特許請求の範囲(5)による樹脂状組成物。

(7) 生成する重合モノビニル置換芳香族化合物-重合共役ジエンのブロックを二官能性カップリング剤で以てカップリングすることを含む、特許請求の範囲(5)による組成物。

(8) 次の段階あるいは増分がその前の増分あるいは段階に於て導入されたモノマーの重合が本質的にすべて重合したのちに実施される、特許請求の範囲(5)乃至(7)の何れかによる組成物。

(9) コポリマーの各々がモノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとから個々につくられる二つの線状ブロックコポリマーをブレンドすることにより製造される、特許請求の範囲(2)乃至(4)の何れかによる組成物。

01 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤を重合系の中に導入し；該モノビニル置換芳香族化合物

物の重合が本質上完了したのちに共役ジエンを上記重合系の中に導入し；そして該共役ジエンの重合が本質上完了したのちに上記モノビニル置換芳香族化合物のもう一回の増分を導入する；ことによつて上記コポリマーの各々が製造される、特許請求の範囲(9)による樹脂状組成物。

03 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤とを重合系の中へ導入し；該モノビニル置換芳香族化合物の重合が本質上完了したのち共役ジエンを導入し；そして該共役ジエンの重合が本質上完了したのちに二官能性カップリング剤を導入する；ことにより上記ポリマーの各々が製造され、生成ブレンドの重合モノビニル置換芳香族化合物ブロックが2.3乃至3.9の範囲内の不均質度指数をもつ、特許請求の範囲(9)による樹脂状組成物。

04 ブレンドを構成する成分の各々に於ける重合ジエンブロックが該成分のジエンブロックの数平均分子量に於ける差が10000より小さいような分子重をもつ、特許請求の範囲(9)乃至03の何れかによる組成物。

特開昭52-78260 (19)

が本質上すべて重合したのちに該モノビニル置換芳香族化合物と上記開始剤との少くとも一回の追加的増分を導入し；該追加的モノビニル置換芳香族化合物が本質上すべて重合したのちに共役ジエンを導入し；そして該共役ジエンが本質上すべて重合したのちに二官能性カップリング剤を導入する；ことによつてコポリマーの各々が製造される、特許請求の範囲(9)による樹脂状組成物。

01 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤を重合系の中に導入し；該重合が本質上完了したのちに該モノビニル置換芳香族化合物と該開始剤の少くとも一回の追加的増分を導入し；モノビニル置換芳香族化合物の該第二回増分の重合が本質上完了したのちに共役ジエンを導入し；そして該共役ジエンの重合が本質上完了したのちに該モノビニル置換芳香族化合物のもう一回の増分を導入する；ことによつて二つのポリマーの各々が製造される、特許請求の範囲(9)による樹脂状組成物。

02 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤とを重合系の中に導入し；該モノビニル置換芳香族化合物

05 モノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとの少くとも二つの樹脂状ラジアルコポリマーのブレンドから成り、該ブレンドが約2.8乃至3.5の範囲内の重合モノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均質度指数をもつ、特許請求の範囲(1)による組成物。

06 モノビニル置換芳香族化合物と開始剤との多重回添加によつてコポリマーがえられる、特許請求の範囲04による組成物。

07 開始剤とモノビニル置換芳香族化合物とを単一回添加として重合系の中に導入することによつて上記コポリマーがえられる、特許請求の範囲04による組成物。

08 上記ブレンドが交互層状形態を特徴とする形態を示す特許請求の範囲04乃至07の何れかによる組成物。

09 前記の少くとも二つの樹脂状ラジアルポリマーの各々の重合モノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均質度指数が約2.8乃至3.5の範囲外にある、特許請求の範囲04乃至08による組成物。

特開昭52-78260 (20)

④ モノビニル置換芳香族化合物及び開始剤、共役ジエン、並びに多官能性カップリング剤の順次的添加によつて各コポリマーがつくられる、前記特許請求の範囲各号の何れかによる組成物。 2字

④ 多官能性カップリング剤がポリエポキシド、ポリイミン、ポリイソシアネート、ポリハライド、またはポリケトンである、特許請求の範囲④による組成物。

④ カップリング剤がエポキシ化大豆油である、特許請求の範囲④による組成物。

④ ブロックコポリマーをつくるために用いられる開始剤が有機リチウム化合物である、前記特許請求の範囲各号の何れかによる組成物。 2字

④ モノビニル置換芳香族化合物がステレンであり共役ジエンが1,3-ブタジエンである、前記特許請求の範囲の何れかによる組成物。